

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-257423

(43)Date of publication of application : 12.09.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/06

H01M 4/52

H01M 4/62

H01M 6/08

(21)Application number : 2002-185017

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.2002

(72)Inventor : IRIE SHUICHIRO  
MIYAMOTO KUNIHICO  
MIYAMOTO SHINICHI  
KUDO KAZUHIKO

(30)Priority

Priority number : 2001401974    Priority date : 28.12.2001    Priority country : JP

(54) SEALED ALKALINE ZINC PRIMARY BATTERY, AND ALKALINE ZINC COMPOUND  
POSITIVE ELECTRODE MIX USED IN THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain a high-rate discharge characteristic, inhibit reduction in service capacity due to self-discharging during storage, and improve the maintenance factor of the service capacity while forming into a productive inside-out structure.

SOLUTION: This sealed alkaline zinc primary battery has a battery exterior can, a positive electrode mix which includes at least nickel hydroxide group compound particles and carbon particles housed and mounted into the battery exterior can and is formed into a hollow cylinder, and a negative electrode material which includes alloy particles whose principal ingredient is zinc housed and disposed into the hollow cylinder of the positive electrode mix through a separator wherein the positive electrode mix includes at least a compound selected from the group consisting of Mg, Ca, Yb, Er, Mo and W.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-257423

(P2003-257423A)

(43)公開日 平成15年9月12日(2003.9.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 M 4/06		H 0 1 M 4/06	D 5 H 0 2 4
4/52		4/52	5 H 0 5 0
4/62		4/62	C
6/08		6/08	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2002-185017(P2002-185017)  
(22)出願日 平成14年6月25日(2002.6.25)  
(31)優先権主張番号 特願2001-401974(P2001-401974)  
(32)優先日 平成13年12月28日(2001.12.28)  
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003539  
東芝電池株式会社  
東京都品川区南品川3丁目4番10号  
(72)発明者 入江 周一郎  
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社  
(72)発明者 宮本 邦彦  
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社  
(74)代理人 100088487  
弁理士 松山 允之 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 密閉形アルカリ亜鉛一次電池及びこの電池に用いるアルカリ亜鉛系化合物正極合剤

(57)【要約】

【課題】 本発明は、生産性の優れたインサイドアウト型構造を採りながら、高率放電特性に優れ、かつ貯蔵時の自己放電による放電容量の低下を抑制し、放電容量の維持率を向上させることを目的とする。

【解決手段】 本発明は、電池外装缶と、前記電池外装缶内に収容装着された水酸化ニッケル系化合物粒子および炭素系粒子を少なくとも含有し中空筒状に成形された正極合剤と、前記正極合剤の中空筒内にセパレータを介して収納配置された亜鉛を主成分とする合金粒子を含有する負極材料とを有する密閉形アルカリ亜鉛一次電池において、前記正極合剤がMg, Ca, Yb, Er, Mo, Wの群から選ばれる少なくとも1種からなる化合物を含有することを特徴とする密閉形アルカリ亜鉛一次電池である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】電池外装缶と、前記電池外装缶内に収容装着された水酸化ニッケル系化合物粒子および炭素系粒子を少なくとも含有し中空筒状に成形された正極合剤と、前記正極合剤の中空筒内にセパレータを介して収納配置された亜鉛を主成分とする合金粒子を含有する負極材料とを有する密閉形アルカリ亜鉛一次電池において、前記正極合剤が Mg, Ca, Y, Yb, Er, Mo, W の群から選ばれる少なくとも 1 種の元素の化合物からなる正極合剤添加成分を含有することを特徴とする密閉形アルカリ亜鉛一次電池。

【請求項 2】前記正極合剤添加成分が、 $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $K_2MoO_4$ , および  $K_2WO_4$  の群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の密閉型アルカリ亜鉛一次電池。

【請求項 3】前記正極合剤添加成分の量が、正極合剤に対して 0.1～2 質量%であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の密閉型アルカリ亜鉛一次電池。

【請求項 4】前記正極合剤添加成分が、 $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  の群から選ばれる少なくとも 2 種の化合物であって、その 2 種の混合物の量は正極合剤に対して 0.1～2 質量%であることを特徴とする請求項 1 記載の密閉型アルカリ亜鉛一次電池。

【請求項 5】前記  $Y_2O_3$  からなる正極合剤添加成分の混合比が 25～99 質量%であるか、前記  $Yb_2O_3$  からなる正極合剤添加成分の混合比が、25～99 質量%であることを特徴とする請求項 4 記載の密閉型アルカリ亜鉛一次電池。

【請求項 6】前記混合物に含まれる  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  からなる化合物の平均粒径が、いずれも 0.1～10  $\mu m$  であることを特徴とする請求項 4 記載の密閉型アルカリ亜鉛一次電池。

【請求項 7】前記水酸化ニッケル系化合物が、亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶させたオキシ水酸化ニッケルであることを特徴とする請求項 1 記載の密閉型アルカリ亜鉛一次電池。

【請求項 8】前記水酸化ニッケル系化合物が、表面にコバルト高次酸化物で被覆された亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶させたオキシ水酸化ニッケルの粒子であることを特徴とする請求項 1 または請求項 7 記載の密閉型アルカリ亜鉛一次電池。

【請求項 9】水酸化ニッケル系化合物粒子及び炭素系粒子を含有する正極合剤であって、その正極合剤に Mg, Ca, Y, Yb, Er, Mo, W の群から選ばれる少なくとも 1 種の元素の化合物を含有していることを特徴とするアルカリ亜鉛系化合物正極合剤。

【請求項 10】水酸化ニッケル系化合物粒子及び炭素系粒子を含有する正極合剤であって、その正極合剤に Mg, Ca, Y, Yb, Er, Mo, W の群から選ばれる

少なくとも 2 種の元素の化合物を含有し、正極合剤添加成分の量が、正極合剤に対して 0.1～2 質量%であることを特徴とするアルカリ亜鉛系化合物正極合剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は密閉形アルカリ亜鉛一次電池に係り、さらに詳しくは貯蔵による放電容量を改善した密閉形アルカリ亜鉛一次電池及びこの電池に用いるアルカリ亜鉛系化合物正極合剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】たとえば携帯形のラジオやカセットレコーダーなどの携帯形電子機器類の電源として、密閉形のマンガンアルカリ亜鉛一次電池などが使用されている。また、この種の密閉形アルカリ一次電池、たとえばアルカリ亜鉛一次電池の構成においては、電池要素（起電部）をインサイダウト形構造とすることにより、低コスト化を図ることも知られている。

【0003】すなわち、正極を中空筒形状とし、その中空内に有底筒状のセパレータを介挿・配置し、この有底筒状セパレータ内に負極物質を充填するインサイダウト形構造を採ることにより、シート状の正極、セパレータおよび負極の積層体を捲回するスパイラル形構造を採る場合に較べて、生産性の向上などが図られ、結果的に、低コストで高容量のアルカリ亜鉛一次電池を提供できる。

【0004】上記のように、電池要素がインサイダウト形構造の一次電池の場合は、生産性や低コスト化の点で有利であるが、スパイラル形構造の場合に較べて正極と負極との対向面積が小さいため、一般的に、高率放電特性が劣るという問題がある。

【0005】そこで、この高率放電容量を改善するアルカリ亜鉛一次電池の正極活物質として水酸化ニッケル粒子に、コバルト化合物などを添加あるいは表面被覆を施した正極活物質を用いることによって高率放電容量を改善することが試みられている。このニッケル系化合物を用いたアルカリ亜鉛一次電池は、高容量で、高率放電特性に優れているおり、単位重量当たりのエネルギー密度が高いという特徴がある。しかしながら、このニッケル系化合物は、アルカリマンガン一次電池の正極活物質であるマンガン酸化物と比較して、還元性が強く、保存時に自己放電を生起し、放電容量が低下するという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、マンガンアルカリ亜鉛一次電池に較べて、高率放電特性が優れたニッケル系正極活物質を用いた密閉形アルカリ亜鉛一次電池ではあるが、貯蔵安定性において実用化にはまだ不十分である。本発明は、上記事情に対処してなされたもので、生産性の優れたインサイダウト型構造を採りながら、高率放電特性に優れ、かつ貯蔵時の自己放電に

よる放電容量の低下を抑制し、放電容量の維持率を向上させることを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、電池外装缶と、前記電池外装缶内に収容装着された水酸化ニッケル系化合物粒子および炭素系粒子を含有し中空筒状に成形された正極合剤と、前記正極合剤の中空筒内にセパレータを介して収納配置された亜鉛を主成分とする合金粒子を含有する負極材料とを有する密閉形アルカリ亜鉛一次電池であって、前記正極合剤がMg, Ca, Y, Yb, Er, Mo, Wの群から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物からなる正極合剤添加成分を含有することを特徴とする密閉形アルカリ亜鉛一次電池である。

【0008】本発明においては、正極合剤にMg, Ca, Y, Yb, Er, Mo, Wから選ばれる少なくとも1種の元素の化合物を添加することにより、正極の自己放電によって消費される電解液の量、および負極から正極へ移動する電解液の量を低減化し、負極に含有される電解液の量を保持することによって、貯蔵による放電容量の低下を防止し、放電容量維持率の改善を達成するものである。

【0009】また、前記本発明において、前記正極合剤に、MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>から選ばれた少なくとも1種を添加成分とすると、正極の酸素過電圧が上がり、オキシ水酸化ニッケルの還元性を弱め、すなわち、電解液中の水の分解である酸素ガス発生反応を低下させることで、自己放電を抑制し、放電容量を維持する効果がある。また、前記本発明において、前記正極合剤添加成分の量は、正極合剤に対して0.1～2.0質量%であることが望ましい。前記正極合剤添加成分の量が、この範囲を下回ると、所望の放電容量維持率維持の効果を発揮しない。また、前記化合物の量が、この範囲を上回ると、正極合剤の電気抵抗が上昇し、電池特性が低下する。

【0010】さらに、前記本発明において、前記水酸化ニッケル系化合物としては、亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶させたオキシ水酸化ニッケルであることが、低電解液比率でも結晶構造の変化を伴わず安定した放電を行うことができるため、好ましい。さらに、前記本発明において、前記水酸化ニッケル系化合物粒子が、表面にコバルト高次酸化物で被覆された亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶させたオキシ水酸化ニッケルであることが、正極全体の電気伝導性が向上し、放電容量、高率放電特性が改善されるため好ましい。また、前記本発明において、前記正極合剤に、MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>から選ばれた少なくとも2種を添加成分とすると、さらに貯蔵による放電容量の低下

を防止し、放電容量維持率の改善が達成される。この場合、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選ばれた少なくとも2種を添加成分とすることが望ましい。正極活物質として、このような材料を選択することによって、アルカリマンガン亜鉛一次電池と比較して高率放電特性の優れたアルカリ亜鉛一次電池を実現することができる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】（電池構造）以下、本発明の電池の詳細な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、本発明をいわゆるインサイドアウト構造（電池缶体が正極側、電池蓋側が負極側となっている構造）と呼ばれているJIS規格のLR6形（単3形）の電池に応用した例である。

【0012】図1において1は、正極端子を兼ねる有底筒状形の金属からなる電池外装缶であり、この電池外装缶1の内部に中空筒状の正極活物質を含有する正極合剤2が収容されている。この正極合剤2の中空内部には不織布などからなる有底筒状のセパレータ3を介して、ゲル状亜鉛負極材料4が充填されている。そして、この負極材料4には金属棒からなる負極集電棒5が挿着され、この負極集電棒5の一端は負極材料4の表面から突出してリング状金属板7及び陰極端子を兼ねる金属封口板8に電気的に接続されている。そして、正極となる電池外装缶1内面と、負極集電棒5の突出部外周面には、二重環状のプラスチック樹脂からなる絶縁ガスケット6が配設され、これらは絶縁されている。また、電池外装缶1の開口部はかしめられて液密に封止されている。

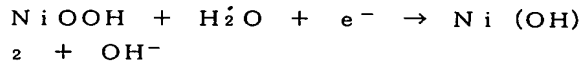
【0013】以下本発明の水酸化ニッケル系アルカリ亜鉛一次電池で用いられる正極合剤、負極材料、電解液、およびセパレータについて、それぞれ詳細に説明する。

#### 【0014】（1）正極合剤

本発明の正極合剤は、水酸化ニッケル系化合物粒子からなる正極活物質、黒鉛など炭素系材料からなる導電材、前記水溶液であるアルカリ電解液、さらに必要に応じてバインダ、および潤滑剤などからなっている。本発明の正極合剤には、前述の通り、Mg, Ca, Y, Yb, Er, Mo, Wの群から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物を含有する点に特徴がある。この化合物としては、MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>およびK<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>の群から選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。これらの化合物は、粒子状で正極合剤に配合される。その平均粒径は、0.1～10μmの範囲のものが好ましい。これらの化合物は、電解液に溶解し、はじめて自己放電を抑制する機能を達成する。そのため、電解液への溶解速度が大きい小粒径のものが好ましいが、上記範囲を下回る平均粒径のものは取り扱いが困難で実用的ではない。

【0015】（正極活物質）本発明において用いられる前記正極活物質である水酸化ニッケル系化合物は、電池

製造後、充電を施すことなく直ちに放電可能にするために、水酸化ニッケルを一部あるいは全部酸化してオキシ水酸化ニッケルとすることが望ましい。本発明において、オキシ水酸化ニッケル化合物を正極活物質として用いた電池の正極における放電反応は下記の化学式によって表される。



このオキシ水酸化ニッケルとしては、ニッケル原子の価数が3価のβ-オキシ水酸化ニッケルあるいはγ-オキシ水酸化ニッケルでもよいし、水酸化ニッケルのニッケル原子の価数である4価のニッケル原子と、完全にオキシ水酸化物となっているニッケル原子の3価の中間的な価数を持っている化合物であってもよい。

【0016】また、本発明において用いられる水酸化ニッケル系化合物粒子の表面は、オキシ水酸化コバルト、三酸化二コバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルト、金属ニッケル、金属コバルトより選ばれる少なくとも一つの物質により被覆されている。このオキシ水酸化ニッケル化合物粒子表面が電気伝導度の高い物質により被覆されることで、正極全体の電気伝導性が高まり、放電容量、高率放電特性を向上させる。これらの物質の内でも、オキシ水酸化コバルト、金属ニッケル、金属コバルトを用いることが、より導電性が高いという理由で好ましい。かかる被覆層の量は、正極活物質に対して、2.0～6.0質量%の範囲が望ましい。被覆層の量がこの範囲を上回ると、コスト高の問題が生じ、またこの範囲を下回ると、集電性低下の問題が生じて好ましくない。

【0017】さらに、正極活物質である水酸化ニッケル系化合物自体が、亜鉛もしくはコバルト単独あるいはその両方と共晶しているものであってもよい。この正極活物質は低電解液比率でも安定した放電が行えるという特徴を有している。この水酸化ニッケル系化合物に共晶させる亜鉛もしくはコバルトの量としては、4.0～12.0%の範囲が好ましい。亜鉛の量がこの範囲を下回ると、利用率低下の問題が発生し、またこの範囲を上回ると、比重低下により容量密度が低下する問題があるからである。

【0018】上記本発明の正極活物質である水酸化ニッケル系化合物の内特に本発明にとって好ましいオキシ水酸化ニッケルは、例えば次の方法によって製造することができる。すなわち、亜鉛及びコバルトをドーブした水酸化ニッケル粒子に、水酸化コバルトを添加し、大気雰囲気中で攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を噴霧する。引き続きマイクロウェーブ加熱を施すことにより水酸化ニッケル表面にコバルト高次酸化物の層が形成された複合水酸化ニッケル粒子が生成する。そして、この反応系に次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を添加して酸化を進め、コバルト高次酸化物が被着した複合オキシ水酸化ニッケルを製造することができる。これによって

導電性が極めて優れた正極活物質を得ることができる。

【0019】(炭素系粒子) また、本発明においては、前記正極合剤中に炭素系粒子を配合し導電性を改善することが好ましい。本発明において用いられる炭素系粒子として、アセチレンブラック、カーボンブラック、人工黒鉛、天然黒鉛等が挙げられるが、特に平均粒径が5～40μmの黒鉛が好ましい。その理由は、平均粒径が、この範囲を下回った場合には、本来黒鉛が持っている正極合剤成分を結着する能力が低下し、成形した正極合剤の強度が低下して電池製造の作業性に問題があるばかりでなく、正極合剤の導電性が低下するからである。一方、黒鉛の平均粒径が上記範囲を上回った場合、活物質の粒子と比較して径が大きくなるため、導電性が低下するからである。そして、本発明においては、前記正極合剤中のかかる黒鉛粒子の含有量を10質量%以下とすることが望ましい。正極合剤中の黒鉛粒子の含有量を大きくしすぎると、限られた金属缶の容積中に充填することのできる正極活物質自体が減少することと、黒鉛粒子が酸化されて生じる炭酸イオンが自己放電を加速して、放電容量が減少するからである。そのためには、正極合剤中の炭素粒子の含有量は、10質量%以下が好ましく、より好ましくは7質量%以下である。

【0020】(他の添加成分) バインダは、正極合剤構成成分を結着し、正極合剤成形体の保形性を高めるために配合されるもので、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、PVdFの水素もしくはフッ素のうち、少なくとも1つを他の置換基で置換した変性PVdF、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレンの共重合体、ポリフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-6フッ化プロピレンの3元共重合体等を用いることができる。これらのバインダ成分は、正極合剤に対して0.05～0.5質量%の範囲で用いるのが適切である。また、正極合剤には、正極合剤成型時の作業性を改善するための潤滑剤を添加することもできる。この潤滑剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、エチレンビスステアラマイドなどのステアリン酸系化合物が好ましい。この添加量は、正極合剤に対して0.05～0.5質量%の範囲が適切である。

【0021】(正極成形体の成形) 正極合剤は、混合され、プレスにより、その外径が金属からなる電池外装缶の内径にほぼ等しい中空筒形状に成形して正極成形体として製造される。そして、成形された正極合剤は、正極活物質粒子、および導電材粒子が相互に結着し、粒子間の粒界には電解液が充填されている。本発明の水酸化ニッケル系化合物粒子は、以下の工程によって正極に成形される。

#### 1) 正極合剤成分の混合

正極合剤は、正極活物質に、前述の正極合剤添加物である導電材、バインダ、潤滑剤および電解液などを混合し

て得られる。電解液は、正極合剤中のイオン導電性を高めるためと、成形性を高めるために用いられる。この電解液は、電池の正極と負極の間のイオン導電を維持するために用いられる電解液と同じものを用いることが好ましい。好ましい電解液は 40% KOH 水溶液である。これらの正極合剤成分の配合比率は、質量比で正極活物質：導電剤：バインダ：潤滑剤：電解液として、90～92：4～6：0.05～0.5：0.05～0.30：4～6 の配合比が好ましい。これらの成分は、ロータリーミキサー、ヘンシェルミキサーなどの攪拌装置で混合される。

#### 【0022】2) 圧縮造粒分級工程

上記工程において配合された正極合剤は、次いで、ローラコンパクトによって圧縮加圧され、造粒のために充填密度を高められる。

【0023】ローラコンパクト処理された正極合剤は、圧縮塊状となっている。これを用いて成形体を作製するためには一旦粒状に造粒する必要がある。そのためにロール表面に互いに嵌合する突起を有する双ロールを用いたグラニュレータによるグラニュレーション処理を行う。

【0024】上記工程で得られる正極合剤粒子はそのサイズによって分級される。本発明においては、200～800  $\mu\text{m}$  の範囲の粒子とすることによって、充填密度の高い正極合剤成形体とすることができる。200  $\mu\text{m}$  未満の造粒粉は、金型成形する際、造粒粉の計量に時間が掛かり不適である。また、800  $\mu\text{m}$  を越える造粒粉は、金型成形する際、成形体の重量がばらつくため不適である。

#### 【0025】3) 成形

上記工程で造粒された正極合剤粒子は、次いで、金型を用いて正極成形体に成形される。インサイドアウト型の正極合剤は、中空筒状をしており、中央のマンドレルを有し、所要の体積を有する筒形状の金型中に上記正極合剤粒子を充填して、雄型を圧入することにより成形が行われる。このときの成形圧力は、 $0.5 \times 10^8 \sim 9.8 \times 10^8 \text{ Pa}$  の圧力が好ましい。成形圧力が上記範囲を下回った場合、必要な正極合剤の充填密度が得られず、また、粒子同士の接触も確保しにくくなるので、電池とした場合、所定の放電容量が得られない。一方、成形圧力が上記範囲を上回った場合、正極合剤中に電解液が浸透しにくくなり、その利用率を下げってしまう。

#### 【0026】(2) 負極材料

本発明で用いられる負極材料は、負極活物質である亜鉛合金を主成分とする負極材料であり、公知の二酸化マンガ—亜鉛一次電池で使用されている亜鉛ゲルを用いることができる。この負極材料は、ゲル状であることが取り扱いの点で望ましい。負極をゲル状とするためには、電解液と増粘剤から作製されるゲル状電解液に負極活物質の亜鉛合金を分散させることにより容易にゲル状物に

することができる。

【0027】本発明において用いる亜鉛合金は、無汞化亜鉛合金として知られている水銀及び鉛を含まない亜鉛合金を用いることができる。具体的には、インジウム 0.06 質量%、ビスマス 0.014 質量%、アルミニウム 0.0035 質量% を含む亜鉛合金が、水素ガス発生の抑制効果があり望ましい。特にインジウム、ビスマスは放電性能を向上させるため望ましい。負極作用物質として純亜鉛ではなく亜鉛合金を用いる理由は、アルカリ性電解液中での自己溶解速度を遅くし、密閉系の電池製品とした場合の電池内部での水素ガス発生を抑制して、漏液などによる事故を防止するためである。

【0028】また、亜鉛合金の形状は、表面積を大きくして大電流放電に対応できるように粉末状とすることが望ましい。本発明において好ましい亜鉛合金の平均粒径は、100～350  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましい。亜鉛合金の平均粒径が上記範囲を上回った場合、表面積が比較的小さくなり大電流放電に対応することは困難になる。また、平均粒径が上記範囲を下回った場合、電池組み立て時の取り扱いが難しく、電解液及びゲル化剤と均一に混合することが困難になるばかりでなく、表面が活性であることから酸化されやすく不安定である。

【0029】また、本発明において用いられる増粘剤としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、CMC、アルギン酸などを用いることができる。特に、ポリアクリル酸ナトリウムが、強アルカリ水溶液に対する吸水倍率に優れているため好ましい。

#### 【0030】(3) 電解液

本発明で用いられる電解液は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ塩を溶質として用いた水溶液が好ましく、特に、水酸化カリウムを用いることが、好ましい。また、本発明においては、上記水酸化カリウムなどのアルカリ塩を水に溶解して電解液とするが、さらに電解液中に亜鉛化合物を添加することが望ましい。かかる亜鉛化合物としては、酸化亜鉛、水酸化亜鉛などの化合物が挙げられるが、特に酸化亜鉛が好ましい。

【0031】電解液として少なくとも亜鉛化合物を含有するアルカリ性水溶液を用いるのは、アルカリ性水溶液中での亜鉛合金の自己溶解が酸性系の電解液と比較して格段に少なく、更には亜鉛合金のアルカリ性電解液中での自己溶解を亜鉛化合物、例えば酸化亜鉛を溶解して亜鉛イオンを予め存在させておくことにより更に抑制するためである。

#### 【0032】(4) セパレータ

本発明で用いられるセパレータは、セルロース繊維と、ポリビニルアルコール系繊維などの繊維の不織布、織布、抄紙などからなっている。これらの繊維においては、セルロース繊維が、アルカリ電解液との親和性がよいため、保液性を高めるために用いられており、一方、

ポリビニルアルコール系繊維は、耐アルカリ性に優れており、これらを併用することによってこれらの特性のバランスがよいセパレータを得ることができる。本発明において、これらのセルロース繊維とポリビニルアルコール系繊維は、それぞれの繊維を混合して抄紙してもよいし、それぞれを個別に抄紙した後、張り合わせてもよい。このセパレータ紙を用いてセパレータとするには、セパレータ紙を捲回し、底部を接着して有底筒状に形成する。この際、捲回セパレータ紙の側部を接着しても差し支えない。この接着は、セパレータ紙を成形した後熱接着してもよいし、また、接着剤を使用してもよい。接着剤を使用する場合には、耐薬品性のある接着剤である必要がある。

【0033】

【実施例】 【実施例 1】

(正極の作製) 上記正極活物質の作製手段で得た高次コパルト層が表面に形成された複合水酸化ニッケル粒子 90 質量部に、比表面積が  $3.4 \text{ m}^2/\text{g}$  の黒鉛粉末 5.4 質量部、及びバインダーとしてのポリエチレン樹脂 0.1 重量部を加え、平均粒径  $3 \mu\text{m}$  の  $\text{MgF}_2$  粒子を、正極合剤に対して 0.5 質量%の割合で添加し、10 分間攪拌混合する。その後、40 質量%の水酸化カリウム水溶液 4.6 質量部を加え、汎用混合容器で 30 分間混合して混合物を得る。次いで、この混合物を外径 13.3 mm、内径 9.0 mm、高さ(長さ) 13.7 mm の中空筒状に加圧成形して、正極合剤ペレットを作製する。

【0034】 (負極の作製) インジウム 0.01 質量部、ビスマス 0.01 質量部及びアルミニウム 0.003 質量部を含む平均粒径  $100 \sim 300 \mu\text{m}$  の亜鉛合金粉末 64.58 質量部に、ポリアクリル酸(ゲル化剤) 0.381 質量部を加え、汎用混合容器で 5 分間攪拌・混合して均一な混合系を得た。一方、酸化亜鉛 3.5 質量%を溶解した 35 質量%の水酸化カリウム水溶液 35 質量部に、水酸化テトラブチルアンモニウム 0.0006 質量部を加え、10 分間攪拌・混合して充分に分散させる。次いで、この分散系に、前記亜鉛合金粉末系の混合物を 4 分間かけて徐々に加えとともに、 $200 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( $150 \text{ mmHg}$ ) 以下の減圧状態で攪拌・混合し、さらに、 $13.3 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( $10 \text{ mmHg}$ ) 以下の減圧状態で 5 分間攪拌・混合して、ほぼ均一な組成系のゲル状負極を作製した。

【0035】 (電池の組立) 次に、上記作製した正極合剤ペレット、およびゲル状負極を使用して、常套的な手法によって、図 1 に概略構成を断面的に示す単一 3 形のアルカリ亜鉛一次電池を組み立てる。図 1 において、1 は正極端子を兼ねる有底筒状の金属缶(外装缶)であり、金属缶 1 の筒状中空内には、正極合剤ペレットを 3 個積み重ねた状態で、再度加圧成形した正極合剤(9.0 g) 2 が充填・装着されている。また、正極合剤 2 の中空部には、アセタール化ポリビニルアルコール繊維の

不織布からなる有底筒状のセパレータ 3 が装着され、そのセパレータ 3 の内側にゲル状負極 4 が充填されている。

【0036】そして、前記ゲル状負極 4 内には、真鍮性の負極集電棒 5 の一端側が挿入・配置されており、この負極集電棒 5 のゲル状負極 4 から突出する他端側の外周面、および金属缶 1 の開口内周面の間に、ポリアミド樹脂製の二重環状の絶縁性ガスケット 6 が配設される。さらに、この絶縁性ガスケット 6 の二重環状の間には、リング状の金属板 7 が嵌着配置され、負極端子を兼ねる帽子形の金属封口板 8 が負極集電棒 5 の先端部に当接する配置構成となっている。なお、金属缶 1 の開口端縁部を内側に屈曲させることにより、絶縁性ガスケット 6 および金属封口板 8 で、金属缶 1 の開口端縁を密封した構成を採っている。

【0037】(評価) 得られた電池について、常温で貯蔵し所定期間経過後の放電容量を測定した。その結果を、表 1 および図 2 に示す。この表および図から明らかに、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  のみの添加では、常温で貯蔵し所定期間経過後の放電容量の改善は大きくないが、後述するように  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の他に  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  を添加すれば大幅な改善が見られる。

【0038】[実施例 2~7] 正極合剤に添加する化合物として、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{MoO}_4$ 、および  $\text{K}_2\text{WO}_4$  を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして電池を製作し、実施例 1 と同様にして常温保存後の容量維持率を測定した。その結果を、表 1 および図 2 に併せて示す。

【0039】[比較例 1] 実施例 1 において、 $\text{MgF}_2$  粒子を正極合剤に添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして電池を製作し、その容量維持率を実施例 1 と同様に測定した。その結果を、表 1 および図 2 に併せて示す。

【0040】

【表 1】

常温貯蔵  
容量維持率

150mA 放電

化合物	貯蔵期間(day)			
	0	90	360	720
無し	100.0%	87.7%	81.5%	79.4%
$\text{MgF}_2$	100.0%	89.3%	83.3%	81.8%
$\text{CaF}_2$	100.0%	90.5%	84.9%	83.2%
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	100.0%	94.3%	90.3%	88.4%
$\text{Er}_2\text{O}_3$	100.0%	95.7%	92.6%	90.6%
$\text{K}_2\text{MoO}_4$	100.0%	91.7%	86.7%	84.7%
$\text{K}_2\text{WO}_4$	100.0%	92.9%	88.5%	86.1%
$\text{Y}_2\text{O}_3$	100.0%	88.1%	82.3%	80.2%

【0041】以上の結果から明らかなように、本発明の正極合剤に添加する化合物を添加しなかった比較例 1 の電池は、貯蔵 720 日で、容量は 77.7% にまで低下したのに対して、本発明の化合物を添加した実施例で

は、いずれの電池も 80% を超える容量を維持していた。

【0042】 [実施例 8～14] 正極合剤に添加する成分として、表 2 に示す化合物を用い、その配合量も表 2 に示すように調整したこと以外には上記実施例 1 と同様にして、電池を製作し、放電容量を測定した。その結果 \*

常温初期  
放電容量 150mA 放電

化合物	化合物添加量(質量%)							
	0	0.05	0.1	0.3	1	1.5	2	2.2
MgF2	100.0%	100.8%	101.3%	102.0%	102.1%	101.8%	100.7%	100.1%
CaF2	100.0%	101.8%	102.8%	103.9%	104.0%	103.3%	101.4%	100.4%
Yb2O3	100.0%	103.5%	105.9%	107.3%	107.9%	106.7%	104.4%	101.4%
Er2O3	100.0%	103.6%	104.9%	106.4%	106.9%	105.6%	103.7%	101.3%
K2MoO4	100.0%	102.9%	103.9%	105.5%	105.6%	104.7%	103.0%	100.8%
K2WO4	100.0%	102.7%	103.7%	104.9%	105.2%	104.3%	102.7%	100.7%
Y2O3	100.0%	100.3%	100.8%	101.3%	101.4%	101.1%	100.4%	100.1%

【0044】 [実施例 15～38] 正極合剤に添加する成分として、表 3 に示す化合物 ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  をから選ばれた 2 種) を用い、その配合量も表 3 に示すように調整したこと以外には上記実施例 1 と同様にして、電池を製作し、放電容量を測定した。その結果を表 4 に示す。なお、比較のために、比較例 2～4 ( $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$  を 1 種含んで

\*を表 2 および図 3 に示す。この結果から明らかなように、化合物添加量が、0.1～2 質量% の範囲で、放電容量の改善が見られた。

【0043】

【表 2】

いるもの) および参考例 1～3 ( $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$  を 2 種含んでいるもので、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  の混合比が 25～99 質量% の範囲にないか、あるいは、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  の混合比が、25～99 質量% の範囲にないもの) も併せて示している。

【0045】

【表 3】



(条件: 常温初期、150mA 放電での放電容量)

Y2O3/Yb2O3/Er2O3 混合比	混合物添加量 (質量%)							
	0	0.05	0.1	0.3	1	1.5	2	2.2
100/0/0(比較例 2)	100.0%	100.3%	100.8%	101.3%	101.4%	101.1%	100.4%	100.1%
80/20/0(実施例 15)	100.0%	101.0%	101.8%	102.5%	102.7%	102.2%	101.2%	100.5%
60/40/0(実施例 16)	100.0%	102.8%	103.7%	104.0%	105.3%	104.5%	102.0%	100.6%
40/60/0(実施例 17)	100.0%	102.2%	103.8%	104.9%	105.3%	103.3%	102.8%	100.9%
20/80/0(実施例 18)	100.0%	102.9%	104.9%	106.1%	106.6%	105.6%	103.6%	101.1%
0/100/0(比較例 3)	100.0%	100.9%	101.4%	102.3%	102.4%	101.9%	100.9%	100.4%
80/10/10(実施例 19)	100.0%	101.0%	101.7%	102.5%	102.8%	102.1%	101.1%	100.5%
60/30/10(実施例 20)	100.0%	101.6%	102.7%	103.6%	103.9%	103.2%	101.9%	100.6%
40/50/10(実施例 21)	100.0%	102.2%	103.7%	104.8%	105.2%	104.4%	102.7%	100.8%
20/70/10(実施例 22)	100.0%	102.9%	104.8%	106.0%	106.5%	105.5%	1003.6%	101.1%
0/90/10(実施例 23)	100.0%	103.5%	105.8%	107.2%	107.8%	106.6%	104.4%	101.4%
70/10/20(実施例 24)	100.0%	101.3%	102.1%	102.9%	103.1%	102.5%	101.4%	100.6%
60/20/20(実施例 25)	100.0%	101.6%	102.6%	103.5%	103.8%	103.1%	101.9%	100.6%
40/40/20(実施例 26)	100.0%	102.2%	103.6%	104.7%	105.1%	104.2%	102.7%	100.8%
20/60/20(実施例 27)	100.0%	102.9%	104.7%	105.9%	106.4%	105.4%	103.5%	101.1%
0/80/20(実施例 28)	100.0%	103.5%	105.7%	107.2%	107.7%	106.5%	104.3%	101.4%
70/0/30(実施例 29)	100.0%	101.3%	102.0%	102.8%	103.0%	102.4%	101.4%	100.6%
40/30/30(実施例 30)	100.0%	102.3%	103.5%	104.6%	105.0%	104.1%	102.6%	101.0%
10/60/30(実施例 31)	100.0%	103.2%	105.1%	106.5%	107.0%	105.8%	103.8%	101.2%
60/0/40(実施例 32)	100.0%	101.6%	102.4%	103.3%	103.6%	102.9%	101.7%	100.6%
0/60/40(実施例 33)	100.0%	103.6%	105.5%	107.0%	107.5%	106.3%	104.2%	101.4%
50/0/50(実施例 34)	100.0%	102.0%	102.8%	103.8%	104.1%	106.4%	102.4%	100.7%
10/40/50(実施例 35)	100.0%	103.2%	104.9%	106.3%	106.8%	105.6%	103.7%	101.2%
30/10/80(実施例 36)	100.0%	102.6%	103.8%	105.0%	105.4%	104.4%	102.8%	100.9%
0/40/60(実施例 37)	100.0%	103.6%	105.3%	106.8%	107.3%	106.1%	104.0%	101.3%
10/20/70(実施例 38)	100.0%	103.3%	104.7%	106.1%	106.6%	105.4%	1003.5%	101.2%
20/0/80(参考例 1)	100.0%	101.0%	101.5%	102.3%	102.6%	102.0%	101.0%	100.6%
10/10/80(参考例 2)	100.0%	101.1%	101.8%	102.7%	102.4%	102.2%	101.2%	100.8%
10/0/90(参考例 3)	100.0%	100.9%	101.4%	103.0%	102.5%	102.5%	101.2%	100.7%
0/0/100(比較例 4)	100.0%	100.8%	101.4%	102.4%	102.3%	101.8%	100.8%	100.4%

【0046】

【表 4】

(常温貯蔵、150mAでの容量維持率)

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 混合比	貯蔵期間 (day)			
	0	90	360	720
100/0/0 (比較例 2)	100.0%	88.1%	82.3%	80.2%
80/20/0 (実施例 15)	100.0%	90.7%	86.7%	85.6%
60/40/0 (実施例 16)	100.0%	94.2%	91.3%	90.3%
40/60/0 (実施例 17)	100.0%	94.6%	91.9%	91.0%
20/80/0 (実施例 18)	100.0%	93.3%	90.0%	88.8%
0/100/0 (比較例 3)	100.0%	89.5%	84.5%	83.2%
80/10/10 (実施例 19)	100.0%	92.1%	88.2%	86.8%
60/30/10 (実施例 20)	100.0%	95.4%	93.2%	92.4%
40/50/10 (実施例 21)	100.0%	96.2%	94.3%	93.6%
20/70/10 (実施例 22)	100.0%	95.4%	93.2%	92.4%
0/90/10 (実施例 23)	100.0%	93.2%	89.8%	88.6%
70/10/20 (実施例 24)	100.0%	94.3%	91.5%	90.5%
60/20/20 (実施例 25)	100.0%	96.2%	94.3%	93.6%
40/40/20 (実施例 26)	100.0%	95.6%	93.4%	92.6%
20/60/20 (実施例 27)	100.0%	96.1%	94.2%	93.5%
0/80/20 (実施例 28)	100.0%	93.3%	90.0%	88.8%
70/0/30 (実施例 29)	100.0%	95.4%	93.1%	92.3%
40/30/30 (実施例 30)	100.0%	95.3%	93.0%	92.1%
10/60/30 (実施例 31)	100.0%	94.6%	92.0%	91.0%
60/0/40 (実施例 32)	100.0%	95.9%	93.9%	93.2%
0/60/40 (実施例 33)	100.0%	93.4%	90.2%	89.0%
50/0/50 (実施例 34)	100.0%	95.7%	93.6%	92.9%
10/40/50 (実施例 35)	100.0%	94.1%	91.2%	90.2%
30/10/60 (実施例 36)	100.0%	95.1%	92.7%	91.8%
0/40/60 (実施例 37)	100.0%	92.6%	89.0%	87.7%
10/20/70 (実施例 38)	100.0%	93.1%	89.8%	88.6%
20/0/80 (参考例 1)	100.0%	91.2%	88.7%	84.9%
10/10/80 (参考例 2)	100.0%	92.1%	87.5%	84.7%
10/0/90 (参考例 3)	100.0%	89.9%	86.8%	85.3%
0/0/100 (比較例 4)	100.0%	88.5%	84.5%	83.0%

【0047】この結果から明らかなように、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をから選ばれた2種の化合物添加量が、0.1～2質量%の範囲で、放電容量の改善が見られた。

【0048】

【発明の効果】以上に説明した本発明によれば、ニッケル系化合物を正極活物質として用いたアルカリ亜鉛一次電池において、正極合剤にYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgF<sub>2</sub>などの化合物を添加することによって、ニッケル系化合物の自己放電を抑止し、貯蔵後に放電容量が低下することを効果的に防止することができた。

40 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を適用できる電池の概略断面図。

【図2】 本発明の効果を示すグラフ。

【図3】 本発明の効果を示すグラフ。

【符号の説明】

1・・・電池外装缶

2・・・正極合剤

3・・・セパレータ

4・・・負極材料

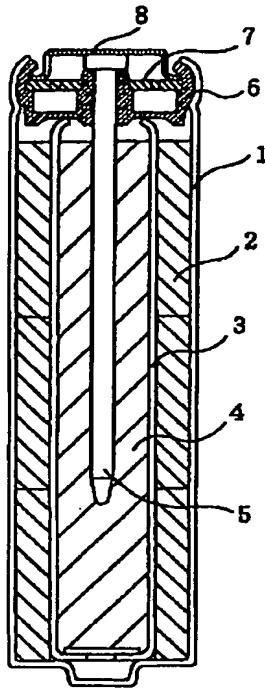
5・・・負極集電棒

50 6・・・絶縁ガスケット

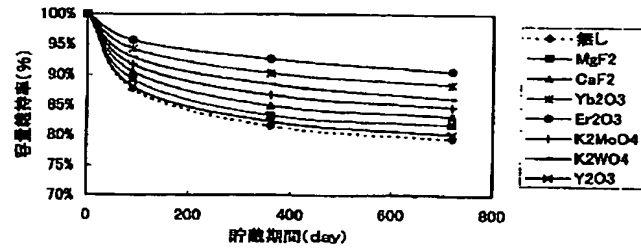
7・・・リング状金属板

8・・・金属封口板

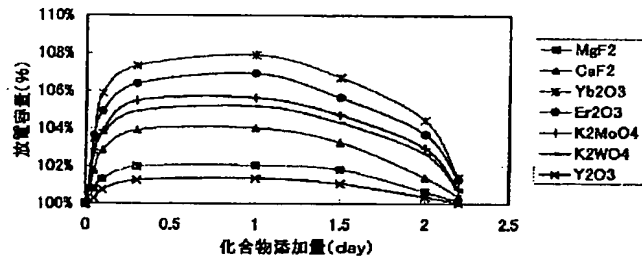
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 宮本 慎一  
 東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 10 号 東芝  
 電池株式会社

(72) 発明者 工藤 和彦  
 東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 10 号 東芝  
 電池株式会社

F ターム(参考) 5H024 AA02 AA14 BB07 CC02 CC14  
 EE01 EE02 EE03 EE06 EE07  
 FF31 FF34 FF38 HH01 HH13  
 5H050 AA02 AA09 AA19 BA04 CA03  
 CB13 DA02 DA09 DA10 EA01  
 EA08 EA11 EA12 EA15 FA07  
 GA10 HA01 HA05